Beiträge
zur Kenntnis
des
Terephtalaldehydes.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
bei der
hohen philosophischen Facultät
der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Hugo Oppenheimer
aus Heidelberg.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1886.

Beiträge
zur Kenntnis
des
Terephtalaldehydes.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
bei der
hohen philosophischen Facultät
der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Hugo Oppenheimer
aus Heidelberg.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1886.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Professor Dr. A. von Baeyer,** auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich gedrungen, meinen verehrten früheren Lehrer, Herrn **Geh. Rat Bunsen** für das rege Interesse, das er stets meinen Studien geschenkt, meiner steten Dankbarkeit zu versichern.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei der Einführung einer Gruppe in einen bereits substituierten Benzolkern die Eigenschaften dieser neu eintretenden Gruppe sowohl als der bereits vorhandenen andere sein können, als wir dieselben nach dem Verhalten erwarten könnten, das Körper zeigen, in denen die eine oder die andere Gruppe allein vorhanden sind. Es ist jedoch dieser gegenseitige Einfluss ein verschiedener je nach der gegenseitigen Stellung, welche die beiden Atomkomplexe einnehmen.

Ein prägnantes Beispiel für derartige Vorgänge bietet der Benzaldehyd. Diese Verbindung selbst ist äusserst unbeständig; sie oxydiert sich ausserordentlich leicht beim Stehen an der Luft, sonstige Agentien wirken im allgemeinen äusserst heftig auf sie ein.

Wird aber in diesen Benzaldehyd eine Nitrogruppe eingeführt, so erlangt der dadurch entstehende Körper eine bedeutende Festigkeit, so dass er dem Einflusse der atmosphärischen Luft vollständig zu widerstehen vermag. Anderen Einflüssen gegenüber zeigen die drei isomeren Nitrobenzaldehyde einen verschiedenen Grad von Beständigkeit, der am geringsten ist bei der Orthoverbindung und sein Maximum erreicht bei der Paraverbindung, welch' letztere am schwersten zugänglich ist für die Einwirkung chemischer Agentien, während der Metanitrobenzaldehyd und noch mehr der Orthonitrobenzaldehyd sehr reaktionsfähige Körper darstellen.

Merkwürdigerweise hat sich gezeigt, dass durch diese gegenseitig schützende und befestigende Kraft zwischen zwei

Gruppen Atomkomplexe, die wir sonst als ausserordentlich veränderlich kennen gelernt haben, einen hohen Grad der Beständigkeit erlangen, wie z. B. die Aldehydgruppe.

Führt man diese Gruppe ein zweites Mal in den Benzaldehyd ein, so erhält man Körper, in denen eine der beiden Aldehydgruppen die Funktion der Nitrogruppe des Nitrobenzaldehydes übernommen hat; es sind jedoch die durch eine solche zweitmalige Substitution bedingten Eigenschaften noch viel mehr ins Auge fallend. Während der Orthonitrobenzaldehyd, wie bereits erwähnt, einen ziemlichen Grad von Beständigkeit besitzt, fehlt diese Eigenschaft vollkommen beim Orthophtalaldehyd, so dass es bis jetzt vergebens versucht wurde, ihn zu isolieren. In allen Fällen nämlich, wo er entstehen sollte, erhält man ein isomeres Umlagerungsprodukt, das Phtalid.

Sehon bedeutend widerstandsfähiger, wenn auch immerhin noch leicht veränderlich, ist der Metaphtalaldehyd, der z. B. sich noch sehr leicht an der Luft bei höherer Temperatur zur Isophtalsäure oxydiert.

Die Paraverbindung jedoch, der Terephtalaldehyd ist ein äusserst fester und beständiger Körper.

Dieser Doppelaldehyd, in welchem die beiden Aldehydgruppen ohne jeden Zweifel völlig gleichwertig sind, ist nicht nur gegen Luft und Feuchtigkeit völlig unempfindlich, sondern er zeigt gegenüber der Einwirkung chemischer Agentien noch eine ganz besondere Eigentümlichkeit.

Während nämlich schwächere Angriffsmittel, wie eben Luft und Feuchtigkeit, keine Veränderung herbeizuführen im Stande sind, wirken stärkere allein auf eine der beiden Aldehydgruppen, so dass gewöhnlich die Aldehyde derjenigen Körper entstehen, die dasselbe Agens bei der Einwirkung auf Benzaldehyd hervorbringt. Erst die stärksten der bekannten Agentien vermögen beide Aldehydgruppen gleichmässig anzugreifen, doch nie so, dass ein Molekül des Agens

mit beiden Aldehydgruppen zusammenträte und so eine Ringschliessung entstände, die zwei in Parastellung befindliche Substituenten verbände.

Eine solche Verschiedenheit zweier an und für sich völlig gleichwertiger Gruppen lässt sich nur so erklären, dass beide Aldehydgruppen sich gegenseitig schützend beeinflussen.

Wenn aber diese befestigende Kraft durch die Heftigkeit des einwirkenden Agens überwunden und zunächst die eine Gruppe angegriffen ist, so übt die jetzt veränderte Gruppe immer noch einen Einfluss auf die übrig gebliebene Aldehydgruppe aus und zwar so, dass die befestigende Kraft stärker wird und das Agens jetzt nicht mehr einzugreifen vermag. Dass die veränderte Aldehydgruppe aber stärker schützend wird, zeigt sich darin, dass Reaktionen, die beim Terephtalaldehyd selbst mit Leichtigkeit vor sich gehen, bei der Terephtalaldehydsäure nicht ausführbar sind, wie dies später gezeigt werden wird.

Nachdem sich derart eine Analogie zwischen dem Terephtalaldehyd und dem Paranitrobenzaldehyd gezeigt hatte, musste es von Interesse sein, diese Parallele weiter zu führen.

Im Anschlusse an die Arbeiten von Grimaux [1]) und W. Löw [2]) wurden deshalb eine Reihe von Derivaten des Terephtalaldehydes hergestellt, die in dem nachfolgenden, experimentellen Teile der Arbeit näher beschrieben werden sollen. Es wurde dabei weniger Wert darauf gelegt, die durch eine Reaktion möglichen Derivate in ihrer Vollständigkeit zu beschreiben, als vielmehr eine Reihe von Beispielen für das aussergewöhnliche Verhalten des Terephtalaldehydes zu geben, und diese sollen dann am Schlusse in geeigneter Weise mit dem analogen Verhalten des Paranitrobenzaldehydes verglichen werden.

1) Compt. rend. LXXXIII, 825. 2) Ann. Chem. Pharm. 231, 360.

I. Einwirkung von Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

Die Aldehyde der aromatischen und der Fettreihe unterscheiden sich vor allem dadurch, dass sie ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegen Ammoniak zeigen. Während die letzteren unter Bildung von Aldehydammoniaken direkt die Elemente des Ammoniaks addieren, treten bei ersteren drei Moleküle des Aldehydes mit zwei Molekülen Ammoniak unter dreimaliger Abspaltung von Wasser zusammen, und es entstehen die Hydrobenzamide.

Diese letztere Reaktion war bei fast allen bekannten einfachen Aldehyden der aromatischen Reihe bereits erprobt und die Analogie des Terephtalaldehydes mit diesen liess ein ähnliches Verhalten erwarten, d. h. es war in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Vereinigung mit Ammoniak an beiden Aldehydgruppen gleichmässig eintreten würde, welche Aussicht sich indess nicht bestätigt fand. Das doppelte Hydrobenzamid entsteht nämlich nicht, dagegen wirkt wässeriges Ammoniak nur auf eine der beiden Aldehydgruppen ein, während alkoholisches Ammoniak beide, jedoch in anderer als der erwarteten Weise, verändert.

a) Terephtalaldehyd und wässeriges Ammoniak.

Versetzt man fein gepulverten Terephtalaldehyd mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Ammoniak, so macht sich schon nach wenig Augenblicken eine starke Reaktion bemerkbar. Die Masse wird, sofern kein allzugrosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, gelatinös

fest; gleichzeitig macht sich eine bedeutende Erhöhung der Temperatur geltend, die zweckmässig durch Abkühlen gemildert wird. Unter häufigem Umschütteln wird das Gemisch sechs bis acht Tage stehen gelassen, bis sich der am Boden des Gefässes abgesetzte Niederschlag nicht weiter vermehrt. Dieser Rückstand stellt ein weiches, weisses Pulver dar, das sich unter dem Mikroskope als aus kleinen verfilzten Nadelaggregaten bestehend erweist. Das Produkt ist fast vollständig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren lösen es unter Zersetzung, wobei sich der durch seine Eigenschaften wohlcharakterisierte Terephtalaldehyd abscheidet und das entsprechende Ammoniumsalz gebildet wird.

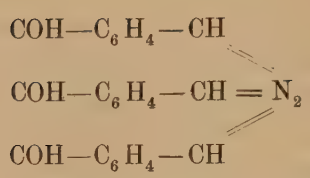
Wie eingangs bemerkt, war hier nach Analogie der Bildung von Hydrobenzamid aus Benzaldehyd zu erwarten, dass hier ein Körper entstand, bei dem mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung sich vereinigten, und zwar so, dass beide Aldehydgruppen gleichmässig reagierten.

Als jedoch der durch öfteres Waschen von etwa unverarbeitetem Terephtalaldehyd befreite Körper der Analyse unterworfen wurde, zeigte es sich, dass derselbe noch sauerstoffhaltig war.

Die Resultate stimmten sehr gut auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_3N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C_{24}	75,39 %	75,25 %
H_{18}	4,71 „	4,92 „
O_3	12,57 „	— „
N_2	7,33 „	7,39 „

Diese empirische Formel stimmt aber überein mit der einer dem Hydrobenzamid analogen Verbindung, wobei eine der beiden Aldehydgruppen an jedem Benzolkern unangegriffen geblieben, also einem Hydrobenzamidtrialdehyd von der Constitution:

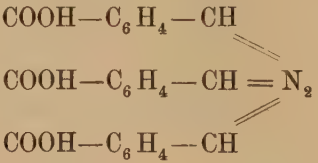


Ebenso wie das Hydrobenzamid ist dieser Körper völlig neutral; ohne jede basischen Eigenschaften verbindet er sich nicht mit Säuren; seiner Zerlegbarkeit in die Componenten durch selbst verdünnte Säuren wurde bereits Erwähnung gethan. Dagegen verhält er sich vollständig wie ein aromatischer Aldehyd; er liefert eine schön schwefelgelbe Phenylhydrazinverbindung und lässt sich leicht zur entsprechenden Säure oxydieren.

Wird diese Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bei gelinder Wärme ausgeführt, so erhält man quantitativ eine in perlmutterglänzenden, rhombischen Täfelchen kristallisierende Säure, die

Hydrobenzamidtricarbonsäure,

der folgende Formel zukäme:



Die Analyse des Silbersalzes ergab:

Berechnet für $C_{24}H_{15}O_6N_2Ag_3$		Gefunden
Ag	42,66 %	42,70 %

Dieselbe Säure musste voraussichtlich entstehen, wenn die von Löw dargestellte Terephtalaldehydsäure mit Ammoniak behandelt wurde. Diese Voraussetzung war um so mehr gerechtfertigt, als die Opiansäure, ebenfalls eine Aldehydsäure, bei der sich die Aldehyde und Carboxylgruppe

jedoch nicht in Parastellung befinden, mit Ammoniak reagiert und Opiammon liefert. Als die längere Zeit mit Ammoniak behandelte Terephtalaldehydsäure aber, resp. ihr Silbersalz analysiert wurde, zeigte sich, dass dieselbe durchaus unverändert geblieben war.

b) Terephtalaldehyd und alkoholisches Ammoniak.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd trocknes Ammoniakgas, so scheidet sich nach längerem Stehen ein aus äusserst spröden, glasartigen Krystallen bestehender Niederschlag ab, während sich aus der abfiltrierten Lösung noch wenig von derselben Substanz durch Wasserzusatz erhalten lässt. Der Körper reagiert in alkoholischer Lösung neutral, ist unschmelzbar und färbt sich bei einer Temperatur von 140—150° gelb bis braun. Alkohol und Aether vermögen ihn nur sehr wenig zu lösen. Beim Auflösen in Säuren, sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird er in Terephtalaldehyd zerlegt. Die Verbindung enthält keinen Sauerstoff mehr und giebt mit Phenylhydrazin keine Verbindung. Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, die auf eine Formel $C_8H_8N_2$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72,72 %	72,63 %
H	6,07 „	6,27 „
N	21,21 „	21,30 „

Diese Formel entspricht aber einer Verbindung von einem Molekül Terephtalaldehyd mit zwei Molekülen Ammoniak unter zweimaligem Wasseraustritt, einem

Xylylidendiamin

von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=NH\ (1)\\ CH=NH\ (4)\end{cases}$$

c) Terephtalaldehyd und Ammoniakgas.

Leitet man über fein gepulverten Terephtalaldehyd sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas, so scheiden sich unter Erwärmung reichliche Mengen Wassers ab. Das entstandene Produkt wurde analysirt, wobei sich Zahlen ergaben, die im Verein mit den völlig gleichen Eigenschaften an einer Identität des vorliegenden Körpers mit dem Xylylidendiamin keinen Zweifel liessen.

Der Versuch wurde auch so ausgeführt, dass die Gewichtszunahme bestimmt werden konnte. Als vorteilhaft erwies sich hierfür der von Bunsen[1]) für die Bestimmung von Kohlensäure durch Verdrängung angegebene Apparat, indem die Füllung des Trockenröhrchens statt mit Chlorcalcium mit Stücken von Kaliumhydroxyd bewerkstelligt wurde. Dieser Apparat war für den vorliegenden Versuch sowohl wegen seiner kompendiösen Form, als wegen der innigen Berührung, in die der Terephtalaldehyd mit dem Gase kam, äusserst geeignet.

Wurde dergestalt ein abgewogenes Quantum Terephtalaldehyd längere Zeit einem langsamen Strome von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt und dann Luft durchgeleitet, so zeigte der Apparat eine Gewichtszunahme, die auf eine Zufuhr von zwei Molekülen Ammoniak für jedes Molekül Terephtalaldehyd schliessen lässt.

Berechnet	Gefunden
25,37 %	24,89 %

Es wäre somit ein erneuter Beweis für die Richtigkeit der für das Xylylidendiamin gegebenen Formel geliefert.

Im Anschlusse an diese Versuche wurden auch einfachere Substitutionsprodukte des Ammoniaks bezüglich ihrer Einwirkung auf Terephtalaldehyd studiert.

1) Analyse d. Aschen und Mineralw. pag. 12.

Methylamin in alkoholischer Lösung auf Terephtalaldehyd einwirkend, liefert einen Körper, der ganz analog dem Xylylidendiamin ist. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{12}N_2$

	Berechnet	Gefunden
C	75,00 %	74,89 %
H	7,50 „	7,63 „
N	17,50 „	17,58 „
	100,00 %	

so dass ein Zweifel nicht mehr herrschen kann, dass hier ein Dimethylxylylidendiamin vorliegt, dem also folgende Constitution zukäme:

$$C_6H_4\begin{cases}CH\,.\,N\,.\,(CH_3)\,(1)\\CH\,.\,N\,.\,(CH_3)\,(4)\end{cases}$$

Die Verbindung ist in ihrem Verhalten ganz ähnlich dem Xylylidendiamin selbst, nur ist sie noch leichter zersetzbar und zerlegt sich beim längeren Stehen in feuchter Atmosphäre in Methylamin und Terephtalaldehyd.

Weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, wäre insofern für den der ganzen Arbeit zu Grunde liegenden Endzweck wenig förderlich gewesen, als durch dieselben ein neuer Gesichtspunkt in der angedeuteten Richtung kaum zu erwarten stand.

II. Einwirkung von Cyankalium auf Terephtalaldehyd.

Bei aromatischen Aldehyden bewirkt Cyankalium die Bildung von Benzoinen, d. h. zwischen zwei Aldehydgruppen zweier Moleküle tritt eine Verschiebung derart ein, dass der Wasserstoff der einen Aldehydgruppe unter Zurücklassung der Carbonylgruppe zu dem Sauerstoff der anderen wandert und dergestalt die für die Benzoine charakteristische Atomgruppierung — CO—CH(OH) — entsteht. Diese Reaktion auf einen Doppelaldehyd anzuwenden, musste um so mehr von Interesse sein, als hier die für die Benzoinbildung nötig scheinende Bedingung, das Vorhandensein zweier Aldehydgruppen schon in einem einzigen Molekül gegeben war.

Dass Cyankalium heftig auf Terephtalaldehyd einwirkt, hatte schon Grimaux [1]) bemerkt. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen beider Körper erhielt er einen braunroten Niederschlag, der beim Waschen auf dem Filter sich entfärbte und sich in eine gelblich-weisse Masse vom Schmelzpunkte 170—174° Grad verwandelte. Dies amorphe Pulver sollte völlig unlöslich sein in Wasser und Aether, wenig löslich in siedendem Alkohol. Diese letztere Angabe fand sich indessen insofern nicht bestätigt, als beim Arbeiten mit warmen alkoholischen Lösungen des Terephtalaldehydes, wenn sie nicht völlig konzentriert waren, nur ein minimaler Niederschlag erfolgte, und die Hauptmenge des Produktes sich erst beim Abkühlen und auf Wasserzusatz abschied.

---

1) Compt. rend. 83, 826 ff.

Es hat sich deshalb als vorteilhaft erwiesen, den Körper stets so darzustellen, dass eine kalte, gesättigte Lösung des Terephtalaldehydes in Alkohol mit der ebenfalls kalten und gesättigten Cyankaliumlösung in Wasser versetzt wurde. In diesem Falle tritt sofort die dunkelrote Färbung, wie sie Grimaux beschreibt, ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich der Niederschlag aus.

Statt der unbequemen und zeitraubenden Methode des Auswaschens auf dem Filter dürfte die folgende Art der Reinigung vorzuziehen sein. Man bringt den Niederschlag vom Filter in ein Becherglas und übergiesst ihn mit der 150—200 fachen Menge Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, worauf sich das Produkt analysenrein abscheidet.

Die procentische Zusammensetzung des so erhaltenen Körpers fand bereits Grimaux als gleich mit der des Terephtalaldehyds, was sich auch bestätigte.

Berechnet für $C_8H_6O_2$		Gefunden
C	71,64 %	71,59 %
H	4,48 „	4,51 „
O	23,88 „	—

Demnach zweifelte Grimaux auch nicht, dass hier eine Verbindung des Terephtalaldehydes, die analog dem Benzoin sei, vorliege; er lässt es jedoch unentschieden, in welcher Weise in diesem Falle die Verschiebung des Wasserstoffatomes vor sich ging. Abgesehen von komplizierteren Gestaltungen waren drei Möglichkeiten vorhanden. Entweder es wanderte der Wasserstoff zwischen den beiden Aldehydgruppen eines und desselben Moleküles, oder aber es traten zwei Moleküle des Terephtalaldehydes zusammen, wobei wieder nur je eine, oder je beide Aldehydgruppen in Reaktion treten konnten.

Die bisherigen Erfahrungen über das Verhalten des Terephtalaldehydes liessen erwarten, dass der als zweiter

genannte Fall eintreten würde, also ein Körper entstünde, der zugleich Benzoin und Doppelaldehyd sein müsste. Diese Vermutung bestätigte sich sofort durch das chemische Verhalten der erhaltenen Verbindung.

Die Existenz der Aldehydgruppen wird angezeigt durch die Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung und das Entstehen einer schön schwefelgelben Phenylhydrazinverbindung, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Als Benzoin musste der Körper Fehling'sche Lösung reduzieren. Während diese Reduktion bei dem Benzoin schon in der Kälte vor sich geht, geschieht dies in diesem Falle erst beim gelinden Erwärmen, dann jedoch sehr deutlich. Diese Erscheinung ist jedenfalls erstens auf Rechnung der durch eine Vergrösserung des Moleküles hervorgebrachten Vermehrung der Widerstaudsfähigkeit zu setzen, anderseits übt aber auch die Aldehydgruppe einen befestigenden Einfluss auf die Benzoingruppe aus.

Es deuten also alle Anzeichen darauf hin, dass hier ein Benzoindialdehyd von der Formel

$$\begin{array}{l} COH—C_6H_4—CO \\ COH—C_6H_4—CH(OH) \end{array}$$

vorliege, welche Constitution übrigens später mit Hülfe der Oxydation streng nachgewiesen werden wird.

Grimaux fand, dass dieser Körper löslich ist in Alkalien, nicht aber in Carbonaten, während das Benzoin selbst diese Eigenschaft nicht zeigt. Es war deshalb anzunehmen, dass das Alkali eine Zerlegung des Aldehydes in analoger Weise bewirke, wie dies Löw[1]) für den Terephtalaldehyd nachgewiesen hat.

Versetzt man die Lösung des Benzoindialdehydes in Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein

1) Liebigs Ann. 231, 373.

flockiger, gelblich weisser Niederschlag. Nach der Trennung kann im Filtrate der von Grimaux dargestellte Paraxylylenalkohol nachgewiesen werden.

Der entstandene Niederschlag zeigt jetzt einen bedeutend erniedrigten Schmelzpunkt, der zwischen 96° und 111° schwankt. Derselbe ist in kohlensaurem Natron jetzt löslich und fällt aus dieser Lösung durch Säuren wieder aus.

Durch fraktionirte Fällung konnten folgende drei Säuren nachgewiesen werden: Terephtalsäure, die weiter unten zu besprechende Benzoindicarbonsäure und eine dritte Säure, deren Reindarstellung noch nicht gelungen ist, die jedoch ihren Eigenschaften nach die die Benzoindialdehyd entsprechende Alkoholsäure zu sein scheint.

Oxydation des Benzoindialdehydes.

Als wichtigster Beleg für die angeführte Constitution des Benzoindialdehydes diente die Oxydation.

Chromsäuremischung erwies sich nicht als geeignet zur Oxydation, da hierbei der Körper, analog dem Benzoin, in Terephtalaldehyd und Terephtalsäure zerfällt. Kaliumpermanganat jedoch greift in alkalischer Lösung in der Kälte zunächst die beiden Aldehydgruppen an, ohne, sofern kein Ueberschuss vorhanden, die eigentliche Benzoingruppe zu verändern.

Wird die Oxydation mit Chamäleonlösung quantitativ in der Kälte ausgeführt, so fällt nach der Trennung vom ausgeschiedenen Braunstein durch Ansäuern ein weisse, in Carbonaten leicht lösliche Säure aus, die sowohl in freiem Zustande, wie in einigen Salzen analysiert wurde.

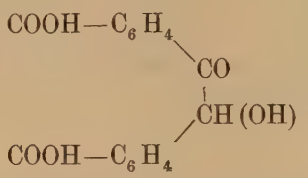
Analyse der freien Säure.

Die auf dem im Vorhergehenden erläuterten Wege dargestellte Säure wurde zunächst durch wiederholtes Lösen in

Natriumkarbonat und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt und aus heissem Wasser sodann umkrystallisiert. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6$		Gefunden
C	64,00 %	63,72 %
H	4,00 „	4,09 „
O	32;00 „	

Die Säure ist demnach zweifellos eine Benzoindicarbonsäure von der Formel:



Da jedoch die Existenz dieser Säure in der angegebenen Gestalt zu wichtig für den Beweis der Constitution des Benzoindialdehydes ist, so wurde ausserdem eine Reihe ihrer Salze bezüglich der Basicität bestimmt; alle aber ergaben ein mit der angegebenen Constitution völlig übereinstimmendes Resultat.

Silbersalz $C_{16}H_{10}O_6Ag_2$.

Dieses Salz wurde aus der freien Säure so dargestellt, dass die Lösung derselben in Natriumkarbonat durch Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt wurde. Die Darstellung aus dem Ammoniumsalze ergab stets ein für die Analyse ungeeignetes Produkt; es scheint, dass Ammoniak auf die Benzoingruppe verändernd einwirkt. Die Ergebnisse zweier Analysen waren:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	37,35 %	37,19 %	—
H	1,94 „	1,98 „	—
Ag	42,02 „	42,17 „	42,08 %

Kaliumsalz $C_{16}H_{10}O_6K_2$.

Dasselbe entsteht beim Neutralisieren einer Lösung der Säure in heissem Wasser mit Kalilauge. Die wässrige Lösung wird bis nahe zur Trockne eingedampft und mit Alkohol versetzt, worauf sich das Salz in Gestalt kleiner glänzender Schüppchen abscheidet. Dasselbe ist äusserst leicht zerfliesslich und erfordert deshalb bei der Analyse grosse Sorgfalt. Dieselbe wurde so ausgeführt, dass eine abgewogene Menge des bei 100° getrockneten Salzes mit Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und als neutrales Kaliumsulfat gewogen wurde.

	Berechnet	Gefunden
K	20,74 %	20,71 %

Baryumsalz $C_{16}H_{10}O_6Ba$.

Die freie Säure wird in Barytwasser gelöst und der Ueberschuss an letzterem durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Die filtrierte Lösung wird sodann im Vacuum zur Trockne verdampft und das Salz so als krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse erhalten. Eine Bestimmung der Base als Baryumsulfat ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	31,49 %	31,54 %

Der Methyläther der Benzoincarbonsäure, hergestellt aus dem Silbersalz mit Methyljodid, ist eine weisse, in langen Prismen krystallisierende Verbindung, die bei 126° schmilzt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Substanz analysiert und ergab folgende Zusammensetzung, die auf eine Formel

$$C_{18}H_{16}O_6$$

stimmt.

	Berechnet	Gefunden
C	65,85 %	65,79 %
H	29,27 „	29,38 „
O	4,88 „	
	100,00 %	

Nach allen diesen Analysen kann über die Constitution des Benzoindialdehydes sowohl, wie seines Oxydationsproduktes, der Benzoindicarbonsäure nicht mehr der geringste Zweifel existieren.

Die letztere Säure ist natürlich polymer mit der von Löw zuerst dargestellten Terephtalaldehydsäure [1]), aus der sie sich jedoch nicht gewinnen lässt. Cyankaliumlösung bleibt sowohl auf die Lösung der freien Säure, wie auf die ihrer Salze ohne Einwirkung; die nach mehrtägigem Stehen ausgefällte Säure zeigte stets noch den Schmelzpunkt der Terephtalaldehydsäure, nämlich 246°.

Reduction der Benzoindicarbonsäure.

Behandelt man das Natriumsalz der Benzoindicarbonsäure längere Zeit bei gelinder Wärme mit Natriumamalgam, so fällt beim Ansäuern eine der vorigen ganz ähnliche Säure aus, die jedoch bedeutend leichter in Wasser löslich ist.

Sie ist ebenfalls unschmelzbar, jedoch nicht sublimierbar. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$		Gefunden
C	63,57 %	63,62 %
H	4,63 „	4,81 „
G	31,92 „	—

1) Liebigs Ann. 231, 365 ff.

Es ist also offenbar, dass ein Reduktionsprodukt der vorigen Säure, eine

Hydrobenzoindicarbonsäure

vorliegt. Die Verschiedenheit dieser von der Benzoindicarbonsäure geht auch daraus hervor, dass letztere, als die Ketongruppe enthaltend, eine Phenylhydrazinverbindung giebt, während die reduzierte Säure sie nicht giebt.

Eine Entscheidung, welchem der beiden isomeren Hydrobenzoine die vorliegende Säure als analog zu betrachten sei, war nicht möglich, da jeder Versuch zum weiteren Abbau des Moleküles direkt zum Stammkohlenwasserstoff, dem Dibenzyl führt.

Erhitzt man die trockne Hydrobenzoindicarbonsäure mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre 3—4 Stunden lang auf 130^0-140^0, so zeigt das Versuchsrohr beim Oeffnen einen gewaltigen Druck. Die durch schweflige Säure entfärbte Flüssigkeit enthält neben schmierigen Massen einen paraffinartig aussehenden Körper, der sich leicht in Benzol löst und beim Verdunsten des letzteren in Säulen krystallisirt.

Die Ausbeute an diesem Körper war stets so gering, dass eine Analyse nicht ausführbar war, doch liessen die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes keinen Zweifel darüber, dass das

Dibenzyl

vorlag.

Die Bestimmung des Siedepunktes wurde nach der von Siwoloboff[1]) in der allerneusten Zeit angegebenen Methode ausgeführt, welche gestattet, mit ziemlich geringen Mengen zu arbeiten, ohne dass die Resultate an Genauigkeit verlören.

---

1) Berl. Ber. XIX, 795.

Das Ergebnis der mit dieser Methode angestellten Versuche war ein völlig befriedigendes: der Schmelzpunkt wurde zu 52°, der Siedepunkt bei 283° gefunden.

Die zwischen der Hydrobenzoindicarbonsäure und dem Dibenzyl liegenden Reduktionsprodukte der Benzoindicarbonsäure zu erhalten, war nicht möglich, da selbst bei niedrigerer Temperatur und kürzerem Erwärmen stets die Kohlensäureabspaltung eintrat, wobei sich jedoch die Ausbeute an Dibenzyl bis auf Spuren verringerte.

III. Condensation des Terephtalaldehydes mit Kohlenwasserstoffen.

Wenn auch dieser, jetzt folgende Teil der Arbeit durchaus nicht eine in sich abgeschlossene Untersuchung darstellt, im Gegenteile gerade von der Verfolgung der bisjetzt gewonnenen Resultate äusserst interessante Ergebnisse zu erwarten stehen, so schien es doch geraten, das Wenige, das bis heute mit Bestimmtheit vorliegt, in den Kreis dieser Betrachtung zu ziehen, weil dieses Wenige schon einen weiteren Beitrag liefert zur Kenntnis des abnormen Verhaltens des Terephtalaldehydes.

Schon vor längerer Zeit haben Baeyer und seine Schüler [1]) gezeigt, dass Aldehyde der Fettreihe sich mit Benzol und seinen Homologen durch konzentrierte Schwefelsäure condensieren lassen, während dieses Reagens auf ein Gemisch von Benzol und Bittermandelöl ohne Einwirkung ist. Griepentrog [2]) hat jetzt gezeigt, dass bei Anwendung von Chlorzink und sehr hoher Temperatur auch bei Benzaldehyd diese Condensation möglich ist.

Substituierte Benzaldehyde jedoch gehen die genannte Vereinigung leichter ein, besonders wirkt Terephtalaldehyd schon bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und verhältnismässig niedriger Temperatur condensierend auf aromatische Kohlenwasserstoffe, so dass dieser Doppelaldehyd bei der in Frage kommenden Reaktion sich wie ein Aldehyd der Fettreihe verhält.

1) Berl. Ber. VII, 1180. 2) Berl. Ber. XIX, 1876.

Terephtalaldehyd löst sich in reiner, konzentrierter Schwefelsäure klar auf. Wird diese Lösung mit einem Ueberschusse von Benzol im zugeschmolzenen Rohre 8—10 Stunden auf 100° erhitzt, so scheidet sich beim Eingiessen des Gemisches in Eiswasser ein schmutzig gelber, harziger Niederschlag aus. Nachdem aus dieser Mischung das überschüssige Benzol durch Erwärmen auf dem Wasserbade weggenommen war, wurde der Niederschlag durch Schütteln mit Aether in Lösung gebracht.

Diese schöne, gelbrote Lösung hinterlässt beim Abdampfen des Aethers ein dickflüssiges Oel, das bei einem Drucke von 46 mm bei 190°—195° unter Zersetzung siedet; in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, schmilzt es wieder bei —15°.

Dasselbe zeigt alle Reaktionen eines aromatischen Aldehydes, wie die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung und die Vereinigung mit Phenylhydrazin.

Beim Schütteln mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung scheidet sich ein Niederschlag ab, der in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether völlig unlöslich ist. Da die entsprechende Verbindung des Terephtalaldehydes in Wasser leicht löslich ist, so genügt wiederholtes Waschen mit Wasser, um den Niederschlag von etwa unverarbeitetem Terephtalaldehyd frei zu erhalten. Nach der Reinigung stellt derselbe eine krystallinische Masse dar, die sich beim Erwärmen mit Säuren oder Carbonaten unter Abscheidung desselben Oeles zersetzt.

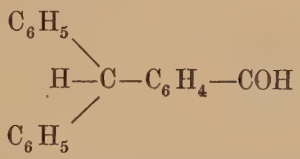
In dieser Natriumbisulfitlösung wurde das Natrium als Sulfat bestimmt, welche Analyse folgendes Resultat ergab:

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_4NaS$		Gefunden
Na	6,11 %	6,15 %

Ferner wurde das aus dieser Verbindung wieder abgeschiedene und so gereinigte Oel einer Analyse unterworfen, die folgende Zahlen ergab:

Berechnet für $C_{20}H_{16}O$		Gefunden
C	88,24 %	88,21 %
H	5,88 „	5,86 „
O	5,88 „	
	100,00 %	

Es liegt somit zweifelsohne hier der Aldehyd des Triphenylmethans vor, bei dem sich die Aldehydgruppe zu dem Methankohlenstoff in Parastellung befindet, und der demnach folgendermassen konstituiert ist:



Die Oxydation dieses Aldehydes ergab verschiedene Resultate, je nachdem als Oxydationsmittel Silberoxyd oder Kaliumpermanganat resp. Chromsäuremischung zur Verwendung kamen.

Mit Silberoxyd entsteht eine weisse, über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmelzende Säure, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	83,33	83,29	83,31
H	5,55	5,83	5,62
O	11,11	—	—

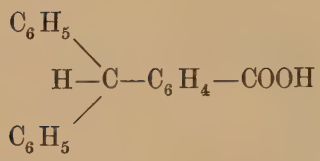
Diese Säure ist demnach die mit der Triphenylessigsäure von E. und O. Fischer[1]) und der Triphenylmethanorthocarbonsäure von Baeyer[2]) isomere

Triphenylmethanparacarbonsäure

von folgender Formel:

---

1) Liebigs Ann. 194, 260. 2) Ebenda 202, 52.



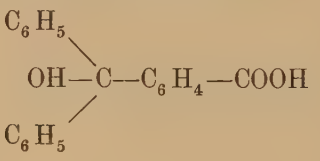
Die stärkeren Oxydationsmittel greifen gleichzeitig den Wasserstoff des Methanrestes an, so dass die Monocarbonsäure des Triphenylcarbinols entsteht, wie die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$		Gefunden
C	78,95 %	78,94 %
O	15,79 „	—
H	5,26 „	5,28 „

Dieser

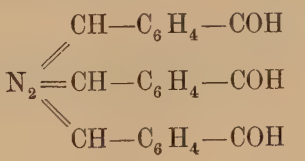
Triphenylcarbinolparacarbonsäure

wäre also folgende Formel zuzuschreiben:

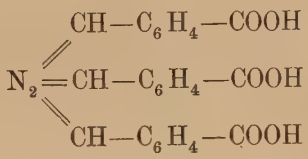


Zusammenstellung der im Laufe vorliegender Arbeit neu hergestellten Verbindungen.

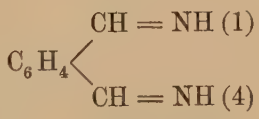
Hydrobenzamidtrialdehyd



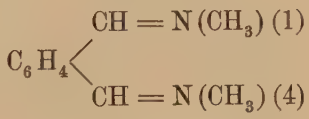
Hydrobenzamidtricarbonsäure



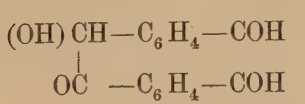
Xylylidendiamin



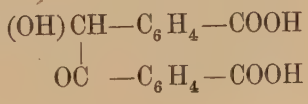
Dimethylxylylidendiamin



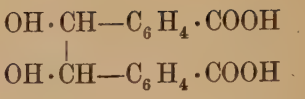
Benzoinparadialdehyd



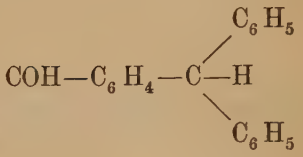
Benzoinparadicarbonsäure und Methyläther



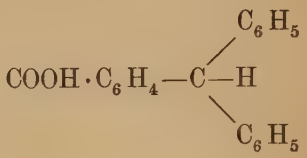
Hydrobenzoindicarbonsäure



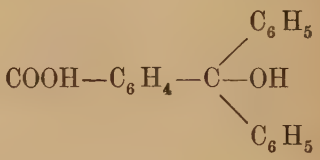
Triphenylmethanparaaldehyd



Triphenylmethanparacarbonsäure



Triphenylcarbinolparacarbonsäure



Ueberblicken wir nochmals die Resultate, wie sie sich aus dem Vorstehenden für das chemische Verhalten des Terephtalaldehydes ergeben, so haben wir gesehen, dass weder bei der Behandlung des Doppelaldehydes mit wässrigem Ammoniak, noch bei der Einwirkung von Cyankalium, noch endlich bei der Condensation mit Benzol beide Aldehydgruppen gleichmässig in Reaktion treten. Es bedarf, um ein solch' gleichmässiges Eingreifen zu ermöglichen, der stärksten Reagentien; blos alkoholisches und gasförmiges Ammoniak, die ja beide bekanntlich sehr viel intensiver wirken, als die wässerige Lösung, vermögen den Widerstand zu überwinden, den die zweite Aldehydgruppe jedem Angriffe entgegensetzt.

Es entsteht also, wie gezeigt wurde, durch wässeriges Ammoniak ein Trialdehyd des Hydrobenzamides; genau dasselbe Verhalten zeigt der Paranitrobenzaldehyd, der ein Trinitrohydrobenzamid zu liefern scheint. [1]).

Die Einwirkung von Cyankalium verläuft zwar bei letzterem Aldehyd etwas anders, als bei dem Terephtalaldehyd, indem, wie Homolka [2]) nachgewiesen hat, eine Oxydation der Aldehydgruppe bewirkt; doch liegt auch diesem Vorgange sicher nur die Ursache zu Grunde, dass die Nitrogruppe die Aldehydgruppe schützt. Dieser Schutz gegenüber Cyankaliumlösung ist aber so kräftig, dass eine Benzoinbildung, wie solche in unserem Falle eintritt, verhindert wird.

Mit Benzol lässt sich Terephtalaldehyd unter dem Einflusse konzentrierter Schwefelsäure kondensieren, während dies bei Benzaldehyd bisher nicht gelungen ist. Es bewirkt demnach die zweite Aldehydgruppe diesmal, gerade umgekehrt wie früher, eine grössere Reaktionsfähigkeit der ersten. Dass aber die Nitrogruppe im ähnlichem Falle dieselbe Funktion übernehmen kann, zeigt eine kürzlich erschienene vorläufige Mitteilung des Herrn O. Tschacher [3]), wonach es ihm gelungen ist, Metanitrobenzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen zu Triphenylmethanderivaten zu kondensieren.

Wir sehen demnach, wie wenig es bei dem gegenseitigen schützenden Einflusse zweier Gruppen auf die Natur derselben ankommt, da zwei so durchaus verschiedene Atomkomplexe, wie die Aldehydgruppe und die Nitrogruppe ganz genau denselben Effekt hervorbringen können, nur vorausgesetzt, dass sich beide beim Eintritt in den Benzolkern zu der bereits vorhandenen Gruppe in Parastellung befinden.

---

1) Fischer, Ber. XIV, 2525. 2) Ber. XVII, 1903. 3) Ber. XIX, 2463.